

Document No.: CN 1228620A

Date: September 15, 1999

Related to an active material for positive electrode used in lithium secondary battery and method of manufacturing same

BEST AVAILABLE COPY

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01M 4/36

H01M 4/48 H01M 4/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99105518.7

[43] 公开日 1999 年 9 月 15 日

[11] 公开号 CN 1228620A

[22] 申请日 99.2.10 [21] 申请号 99105518.7

[30] 优先权

[32] 98.2.10 [33] KR [31] 3755/98

[32] 98.4.6 [33] KR [31] 12005/98

[32] 98.10.14 [33] KR [31] 42956/98

[71] 申请人 三星电管株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 权镇真 金性洙 金根培 朴东坤

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 陶凤波

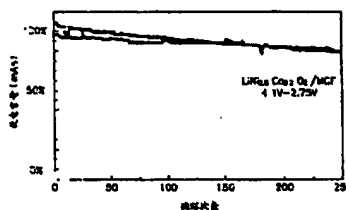
权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图页数 18 页

[54] 发明名称 用于锂二次电池的正极活性材料及其制造方法

[57] 摘要

公开了用于锂二次电池的下面结构式 1 的正极活性材料及其制备方法,活性材料表面涂覆有金属氧化物。方法包括产生结构式 1 有晶态粉末或半晶态粉末、用金属醇盐溶胶涂覆晶态粉末或半晶态粉末、以及热处理涂覆有金属醇盐溶胶的晶态粉末的步骤。

[结构式 1] $\text{LiA}_{1-x-y}\text{B}_x\text{C}_y\text{O}_2$, 其中 $0 < x \leq 0.3, 0 \leq y \leq 0.01$ 和 A 是从 Ni、Co 和 Mn 组成的组中选择的一种元素; B 和 C 分别是 Ni、Co、Mn、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu 和 Al 组成的组中选择的一种元素。



ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种用于锂二次电池的正极的活性材料, 其具有下面结构式 1, 活性材料的表面涂覆有金属氧化物,

5 [结构式 1]



其中 $0 < x \leq 0.3$, $0 \leq y \leq 0.01$ 和

A 是从 Ni、Co 和 Mn 组成的组中选择的一种元素;

10 B 是从 Ni、Co、Mn、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu 和 Al 组成的组中选择的一种元素;

C 是从 Ni、Co、Mn、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu 和 Al 组成的组中选择的一种元素。

2. 根据权利要求 1 的活性材料, 其中金属氧化物是从 Mg、Al、Co、K、Na 和 Ca 组成的组中选择的一种元素。

15 3. 根据权利要求 1 的活性材料, 其中正极活性材料由聚集状态的细颗粒组成, 从而活性材料的颗粒尺寸在 $0.1-100 \mu\text{m}$ 之间。

4. 根据权利要求 1 的活性材料, 其中正极活性材料是 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, 其中 $0 < x \leq 0.3$ 。

20 5. 根据权利要求 1 的活性材料, 其中活性材料包括 A、B 和 C 金属的至少一种和 Mg 复合金属氧化物, 活性材料表面用 $5-15\text{nm}$ 尺寸的细颗粒处理。

6. 根据权利要求 1 的活性材料, 其中活性材料包括 A、B 和 C 金属的至少一种和在活性材料表面上由 Al 复合金属氧化物处理过的双层结构。

25 7. 一种制备用于锂二次电池的下面结构式 1 的正极活性材料的方法, 该方法包括步骤:

产生结构式 1 的晶态粉末或半晶态粉末;

用金属醇盐溶胶涂覆晶态粉末或半晶态粉末; 以及

热处理涂覆有金属醇盐溶胶的粉末,

[结构式 1]



其中 $0 < x \leq 0.3$, $0 \leq y \leq 0.01$ 和

- A 是从 Ni、Co 和 Mn 组成的组中选择的一种元素;
- B 是从 Ni、Co、Mn、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu 和 Al 组成的组中选择的一种元素;
- C 是从 Ni、Co、Mn、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu 和 Al 组成的组中选择的一种元素。
- 5 8. 根据权利要求 7 的方法, 其中金属醇盐是从 Mg、Al、Co、K、Na 和 Ca 组成的组中选择的一种元素。
9. 根据权利要求 8 的方法, 其中金属醇盐是 Mg-醇盐。
10. 根据权利要求 7 的方法, 其中金属在金属醇盐的浓度为 1-10wt %。
- 10 11. 根据权利要求 7 的方法, 其中在 400-900 °C 之间的温度下完成热处理过程。
12. 根据权利要求 7 的方法, 其中制备晶态或半晶态粉末的步骤还包括步骤:
- 将 A 金属盐、B 金属盐和 C 金属盐与溶剂混合形成 $A_{1-x-y}B_xC_y(OH)_2$ 母体材料;
- 15 然后加入混合的锂盐和溶剂到母体材料, 形成混合物; 和热处理混合物。
13. 根据权利要求 12 的方法, 其中在粉末为晶态的情况下, 热处理步骤包括 400-550 °C 之间的温度进行的第一热处理工艺和 700-900 °C 之间的温度进行的第二热处理工艺。
- 20 14. 根据权利要求 13 的方法, 其中在粉末为半晶态的情况下, 热处理步骤在 400-600 °C 之间的温度进行。
15. 根据权利要求 7 的方法, 其中正极活性材料是 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$, 其中 $0 < x < 0.3$ 。
- 25 16. 一种使用下面结构式 1 的正极活性材料的锂二次电池, 活性材料表面涂覆有金属氧化物,
- [结构式 1]
- $LiA_{1-x-y}B_xC_yO_2$
- 其中 $0 < x < 0.3$, $0 < y < 0.01$ 和
- 30 A 是从 Ni、Co 和 Mn 组成的组中选择的一种元素;
- B 是从 Ni、Co、Mn、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、

Fe、Cu 和 Al 组成的组中选择的一种元素;

C 是从 Ni、Co、Mn、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、
Fe、Cu 和 Al 组成的组中选择的一种元素。

说明书

用于锂二次电池的正极活性 材料及其制造方法

5

本发明涉及锂二次电池。特别是涉及用于锂二次电池的正极活性材料及其制造方法，其中活性材料的结构和热稳定性得到改善，从而极大地提高了电池的总体安全性。

10 随着近来便携式电子设备的使用激增，伴随这些设备的大小和重量不断减少而得以改进，正积极从事研究以改善锂二次电池的能量密度容量。

锂二次电池使用能分别进行用于负极和正极的锂离子嵌入和去除的材料，并装有能迁移电池内的锂离子(即以离子电流形式返回负极)的有机电解质或聚合物电解质。通过当锂离子在负极和正极分别进行嵌入和去除时发生的氧化和还原过程，锂二次电池产生电能。

15 以前，锂金属用作锂二次电池的负极活性材料，充放电期间造成锂金属表面上形成枝晶的严重问题。这可能引起短路，或更严重地引起电池爆炸。为防止此问题，碳素物现广泛用作负极活性材料。碳素物能交替接受或供给锂离子而保持其结构完整性和电性能，电池电位的一半等于离子嵌入和去除期间锂金属的电位。

20 至于二次电池的正极活性材料，通常使用能使锂离子嵌入和去除的金属硫属化合物即复合金属氧化物如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 和 LiMnO_2 。关于这些不同材料的优缺点： LiMn_2O_4 和 LiMnO_2 的 Mn 基活性材料易合成，比其它材料便宜并产生最小环境负面影响，但这些材料的容量低；广泛应用的 LiCoO_2 室温下其导电率约 10^{-2} 至
25 1S/cm ，提供高水平的电池电压，具有优越的电极性能，但以高速率充放电时不稳定，而且比其它材料要贵； LiNiO_2 具有高放电和充电容量，是上面的正极活性材料中最便宜的，但合成不易。

通常，通过混合固体原材料粉末并将该混合物进行固相反应以对混合物提供塑性，从而制备此复合金属氧化物。例如，日本特开 No. Heisei 8-
30 153513(Sony Corp.)公开了制备 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 的方法，混合含有 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或 Ni 和 Co 的氢氧化物并热处理之后，磨细氢氧化物并

对颗粒粒径进行分级。另一方法中，LiOH、Ni氧化物和Co氧化物反应，在400-580℃进行第一烧结以形成氧化物之后，在600-780℃进行第二烧结以制备晶态良好的活性材料。

然而，在此传统方法中，所得的活性材料具有低程度的结构和热稳定性，降低了电池的安全性。

本发明试图满足上面需要。

本发明的一个目的是提供用于锂二次电池的正极活性材料，该活性材料具有高的结构和热稳定性。

本发明的另一目的是提供制备具有上面性能的活性材料的方法。

10 为完成上面的目的，本发明提供了下面结构式1的用于锂二次电池的正极活性材料，制备结构式1的晶态粉末和半晶态粉末，并在用金属醇盐溶胶涂覆晶态粉末或半晶态粉末之后，加热涂覆过的粉末，从而得到在其表面涂覆有金属氧化物的活性材料。

[结构式1]

15 $\text{LiA}_{1-x-y}\text{B}_x\text{C}_y\text{O}_2$

其中 $0 < x \leq 0.3$ ，和 $0 \leq y \leq 0.01$

上面结构式1中，A是从Ni、Co和Mn组成的组中选择的一种元素；B是从Ni、Co、Mn、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu和Al组成的组中选择的一种元素；C是从Ni、Co、Mn、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu和Al组成的组中选择的一种元素。

结合附图，从下面描述可了解本发明的其它目的和优点。其中：

图1a和1b是按本发明第一例子的用于锂二次电池的正极活性材料的扫描电子显微(SEM)图；

25 图2a和2b是按本发明第一比较例的用于锂二次电池的正极活性材料的SEM图；

图3是说明按本发明第二例子和第二比较例的用于锂二次电池的正极活性材料的X射线衍射分析(XRD)图样的图表。

图4是说明采用按本发明第一例子、第一比较例和第三例子正极材料的电池充放电性能的图表；

30 图5a和5b是按本发明第一比较例和第三比较例的分别用于锂二次电

池的正极活性材料的 SEM 图;

图 6 是说明按本发明第五例子、第三比较例和第四比较例的用于锂二次电池的正极活性材料的 XRD 图样的图表;

图 7 是说明采用按本发明第五例子和第三比较例正极材料的电池充放电性能的图表;

图 8 是说明采用按本发明第九例子和第五比较例正极材料的正极板 DSC 分析结果的图表;

图 9 是说明采用按本发明第九例子和第五比较例正极材料的电池在 2.75V-4.1V 电压水平之间充放电期间的电池性能的图表;

图 10 是说明采用按本发明第九例子和第五比较例正极材料的电池在 2.75V-4.2V 电压水平之间充放电期间的电池性能的图表;

图 11 是说明采用按本发明第九例子和第五比较例正极材料的电池在 2.75V-4.3V 电压水平之间充放电期间的电池性能的图表;

图 12 是说明按本发明第十例子和第五比较例的用于锂二次电池的正极活性材料的 XRD 图样的图表;

图 13 是说明采用按本发明第十例子和第五比较例正极材料的正极板在充电到 4.2V 之后 DSC 分析结果的图表;

图 14 是说明采用按本发明第十例子和第五比较例正极材料的正极板在充电到 4.1V 之后 DSC 分析结果的图表;

图 15 是说明采用按本发明第十一例子和第六比较例正极材料的正极板 DSC 分析结果的图表;

图 16 是说明采用按本发明第十二例子和第七比较例正极材料的正极板 DSC 分析结果的图表;

图 17 是说明采用按本发明第十三例子和第八比较例正极材料的正极板 DSC 分析结果的图表;

图 18 是按本发明第十四例子的活性材料 TEM 图;

图 19 是按本发明第十五例子的活性材料 TEM 图;

图 20 是说明采用按本发明第十六例子和第十比较例活性材料的电池循环寿命的图表;

图 21 是说明采用按本发明第十七例子正极材料的电池充放电性能的图表;

图 22 是说明采用按本发明第十一比较例正极材料的电池充放电性能的图表; 以及

图 23 是说明采用按本发明第十八例子和第十二比较例活性材料的电池循环寿命的图表。

- 5 本发明涉及了下面结构式 1 的用于锂二次电池的正极活性材料, 制备结构式 1 的晶态粉末或半晶态粉末, 并在用金属醇盐溶胶涂覆晶态粉末或半晶态粉末之后, 加热涂覆过的粉末, 从而得到在其表面涂覆有金属氧化物的活性材料。

[结构式 1]



其中 $0 < x \leq 0.3$, 和 $0 \leq y \leq 0.01$

- 上面结构式 1 中, A 是从 Ni、Co 和 Mn 组成的组中选择的一种元素; B 是从 Ni、Co、Mn、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu 和 Al 组成的组中选择的一种元素; C 是从 Ni、Co、Mn、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu 和 Al 组成的组中选择的一种元素。
- 15

- 为合成 $\text{LiA}_{1-x-y}\text{B}_x\text{C}_y\text{O}_2$ (其中 $0 < x \leq 0.3$, 和 $0 \leq y \leq 0.01$; A 是从 Ni、Co 和 Mn 组成的组中选择的一种元素; B 是从 Ni、Co、Mn、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu 和 Al 组成的组中选择的一种元素; C 是从 Ni、Co、Mn、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu 和 Al 组成的组中选择的一种元素) 的晶态或半晶态粉末, 通过将金属 A 与金属 B 以 70:30-100:0 之间的当量比率混合并加入少量金属 C 到混合物中, 制得 A、B、C 金属盐的均匀混合物。这里, 金属 C 可以不加入到混合物中。对于金属 A 与金属 B 的比率, 如金属 B 的当量比率超过 30 %, 所得正极活性材料的晶体结构发生变化, 不能顺利实现锂离子嵌入和去除。
- 20
- 25

- 为均匀地混合 A、B、C 金属盐粉末, 优选 A、B、C 盐均匀分散在合适溶剂中从而得到混合溶液, 混合溶液进行磨细研磨处理 (attritor milling)。对于溶剂, 可用水、醇或丙酮, 优选上面金属盐不溶于溶剂。磨细研磨引入使用搅拌器的搅拌 (在此情况下 A、B、C 金属盐分散在溶剂中)。这里, 采用足够速度和搅拌时间 (如 400-500rpm 约 1 小时) 以确保金属
- 30

盐粉末均匀混合。

优选使用镍盐如氢氧化镍、硝酸镍或醋酸镍作为 A 金属盐；对于 B 金属盐，优选使用钴如氢氧化钴、硝酸钴或碳酸钴；而对于 C 金属盐，优选使用氢氧化铝或氢氧化铟。

- 5 干燥均匀分散有混合粉末的溶剂之后，干燥炉中约 120 °C 温度下约 24 小时，所得材料未掺杂粉碎，从而得到 $A_{1-x-y}B_xC_yO_2(OH)_2$ 粉末。锂盐以所要的当量比率加入到所得粉末并机械混合于其中。例如，通过进行研钵研磨混合操作(mortar grinder mixing operation)得到锂盐和 $A_{1-x-y}B_xC_yO_2(OH)_2$ 混合物。

- 10 对于锂盐，尽管可使用与 $A_{1-x-y}B_xC_yO_2(OH)_2$ 反应的任何化学物质，优选使用醋酸锂、硝酸锂或氢氧化锂。此时，为加速锂盐与 $A_{1-x-y}B_xC_yO_2(OH)_2$ 之间的反应，优选加入合适溶剂如甲醇、乙醇、水或丙酮，进行研钵研磨混合操作直至混合物不存在溶剂。

- 通过上面处理得到的锂盐和 $A_{1-x-y}B_xC_yO_2(OH)_2$ 混合物在 400-600 °C 之间
15 温度下热处理，从而产生 $LiA_{1-x-y}B_xC_yO_2$ 粉末(即正极活性材料母体)，粉末处在半晶态。

- 另一方法中，所得的锂盐和 $A_{1-x-y}B_xC_yO_2(OH)_2$ 混合物在 400-550 °C 之间温度下进行第一热处理工序 1-5 小时，并在 700-900 °C 之间温度下进行第二热处理工序 10-15 小时，从而得到 $LiA_{1-x-y}B_xC_yO_2$ 粉末(即正极活性材料母体)，粉末处在晶态。如第一热处理工序的温度低于 400 °C，未达到与锂盐反应的足够程度，而如第二热处理工序的温度低于 700 °C，难于形成结构式 1 的晶体材料。而且，第一和第二热处理工序的条件是吹入空气并 1-5 °C/分钟的温度升高速率。在热处理如上所述时间之后，混合物自然冷却。
20 优选晶态或半晶态 $LiA_{1-x-y}B_xC_yO_2$ 粉末高温下再混合，从而得到更均匀的锂盐混合。
25 盐混合。

- 之后，晶态或半晶态 $LiA_{1-x-y}B_xC_yO_2$ 粉末涂覆金属醇盐溶胶。此时，尽管可使用其它典型的涂覆法如溅射法或 CVD(化学汽相淀积)法，优选使用简便实施的浸渍法。通过将金属与醇以 1-10 % 醇重量混合，然后回流加热混合物，得到金属醇盐溶胶。Mg、Al、Co、K、Na 或 Ca，优选 Mg
30 用于金属醇盐溶胶的金属；甲醇或乙醇可用于混合物的醇。如金属浓度小于 1wt %，不能得到在 $LiA_{1-x-y}B_xC_yO_2$ 粉末上涂覆金属醇盐溶胶的有利效果，

而如金属浓度超过 5wt %，由金属醇盐溶胶在粉末上形成的层太厚。

之后，涂覆有金属醇盐溶胶的晶态或半晶态粉末在设定为 120 °C 的炉中干燥约 5 小时。该干燥处理使锂盐在粉末中分散更均匀。接着，涂覆有金属醇盐溶胶的晶态或半晶态 $\text{LiA}_{1-x-y}\text{B}_x\text{C}_y\text{O}_2$ 粉末在 400-900 °C 之间温度下
5 热处理 8-15 小时。即在粉末是晶态的情况下，优选热处理温度为 400-600 °C 之间，而在粉末是半晶态的情况下，优选温度为 700-900 °C 之间。

通过上面热处理步骤，金属醇盐溶胶变为金属氧化物，半晶态粉末 $\text{LiA}_{1-x-y}\text{B}_x\text{C}_y\text{O}_2$ 变成晶态粉末，结果得到金属氧化物涂覆在晶态 $\text{LiA}_{1-x-y}\text{B}_x\text{C}_y\text{O}_2$ 粉末表面的结构式 1 的正极活性材料。形成在活性材料表面上的金属氧化物
10 可以从 A、B、C 的至少一种和金属醇盐中得到的复合金属氧化物或只从金属醇盐中得到的金属氧化物。例如，通过用铝醇盐同样涂覆之后热处理 LiCoO_2 ，可得到钴和铝复合金属氧化物的正极活性材料和/或在其表面铝氧化物被处理过的正极活性材料。为产生更均匀的晶态活性材料，优选热处理期间吹入干燥空气或氧气。此时，如热处理温度低于 400
15 °C，由于涂覆的金属醇盐溶胶未变成晶态，在电池中使用所得的活性材料将妨碍锂离子在其中的迁移。

如上所述得到的正极活性材料中，由于细颗粒处在聚结状态，活性材料的颗粒尺寸为 0.1-100 μm 。

本发明现将详述。

20 (例子 1)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末(Tanaka Co. of Japan)和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (Kojyundo Chemical of Japan)粉末以当量比率 0.8:0.2 混合并分散在水中，之后混合物以 450rpm 约 60 分钟进行磨细研磨处理，均匀混合混合物。接着，在 120 °C 的干燥炉中干燥分散在水中的混合粉末约 24 小时，所得干燥混合物均匀磨细，从而得
25 到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ ， LiOH (Junsei Co. of Japan)加入到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 中，提供 1 当量重量锂，混合物进行研体研磨混合，得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 混合物。

之后，混合物 500 °C 下热处理约 5 小时，从而得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末。然后半晶态 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末在 Mg-醇盐溶胶中浸渍涂覆，Mg-醇盐溶胶是通过加热回流 4wt % Mg 的甲醇液而制得，随后涂覆有 Mg-醇盐的半晶态
30 粉末高温下再混合，条件为干燥空气吹入其中。从而锂盐均匀分散。所得材料然后在 750 °C 下热处理 12 小时，其条件为干燥空气吹入其中，从而产

生用于锂二次电池的晶态正极活性材料。

混合如上所述制得的活性材料、导电材料(碳, 产品名: Super P)、粘合剂(聚偏氟乙烯, 产品名: KF-1300)和溶剂(N-甲基吡咯烷酮), 得到正极活性材料复合膏。然后膏造成带状, 制成正极。使用该正极、用作对电极
5 (counterpart electrode)的锂金属、包括 1:1 体积比碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的混合物和 LiPF₆ 的电解质, 制成硬币电池的半电池。

(例子 2)

除加入甲醇以加速 LiOH 和 Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂ 之间的反应并进行研钵研磨混合直至几乎所有丙酮不再存在于混合物中(无溶剂状态)以外, 采用上面例
10 子 1 所用的相同方法, 得到锂二次电池的正极活性材料, 制成硬币型电池的半电池。

(例子 3)

产生锂盐和 Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂ 的混合物之后, 除 600 °C 下热处理混合物约
5 小时得到半晶态 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 粉末以外, 采用上面例子 1 所用的相同方法, 得到锂二次电池的正极活性材料, 制成硬币型电池的半电池。
15

(例子 4)

产生锂盐和 Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂ 的混合物之后, 除 600 °C 下热处理混合物约
5 小时得到半晶态 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 粉末以外, 采用上面例子 2 所用的相同方法, 得到锂二次电池的正极活性材料, 制成硬币型电池的半电池。

20 (例子 5)

Ni(OH)₂ 粉末(Tanaka Co. of Japan)和 Co(OH)₂ (Kojyundo Chemical of Japan)粉末以当量比率 0.8:0.2 混合并分散在水中, 之后混合物以 450rpm 约 60 分钟进行磨细研磨处理, 均匀混合混合物。接着, 在 120 °C 的干燥炉中干燥分散在水中的混合粉末约 24 小时, 所得干燥粉末均匀磨细, 从而得到
25 Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂。LiOH (Junsei Co. of Japan)加入到 Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂ 中, 提供 1 当量重量锂, 加入甲醇以加速 LiOH 和 Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂ 之间的反应, 之后混合物进行研钵研磨混合, 直至几乎所有甲醇(ethanol)不再存在于混合物中。

之后, 将完全混合的混合物放入含铝坩埚(aluminous crucible)中并在干燥空气吹到混合物的状态下 400 °C 热处理, 然后 750 °C 下再次热处理 12 小
30 时。两次热处理过程中, 温度升高速率为 3 °C/min, 在达到目标温度(400 °C 和 750 °C)并保持该状态预定时间之后, 混合物自然冷却, 得到

LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂粉末。

然后将如上所述制得的 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 粉末在 Mg-醇盐溶胶中浸渍约 10 分钟，随后从溶胶液清除。接着，粉末在 120 ℃ 的炉中干燥约 5 小时，从而产生涂覆有 Mg-醇盐的 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 粉末。然后将粉末在干燥空气吹到粉末上的状态下 500 ℃ 温度热处理约 10 小时，从而完成用于锂二次电池的正极活性材料的制备。

使用如上所述制备的正极活性材料，按例子 1 所用方法制成硬币型电池的半电池。

(例子 6)

10 除以当量比率 0.9:0.1 混合 Ni(OH)₂ (Tanaka Co. of Japan) 和 Co(OH)₂ (Kojyundo Chemical of Japan) 而得到具有 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 结构式的正极活性材料以外，采用例子 5 所用的相同方法，制成半电池。

(例子 7)

除在 600 ℃ 下热处理 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 粉末以外，采用例子 5 所用的相同方法，制成正极活性材料和半电池。

(例子 8)

除在 600 ℃ 下热处理 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 粉末以外，采用例子 6 所用的相同方法，制成正极活性材料和半电池。

(例子 9)

20 LiOH (Junsei Co. of Japan) 和 Co(OH)₂ (Kojyundo Chemical of Japan) 以摩尔比率 1:1 混合。加入少量甲醇(ethanol)到该混合物中使两种化学物质完全反应之后，在机械研钵混合器中将混合物混合约 1 小时，或直至几乎所有的溶剂不再存在于粉末混合物中。

接着，将完全混合的混合物放入铝坩埚中并在干燥空气吹到混合物上的状态下 400 ℃ 热处理 5 小时，然后 750 ℃ 下再次热处理 12 小时。两次热处理过程中，温度升高速率为 3 ℃/min，在达到目标温度(400 ℃ 和 750 ℃)并保持该状态预定时间之后，混合物自然冷却，得到晶态 LiCoO₂ 粉末。

然后将如上所述制得的 LiCoO₂ 粉末在 Mg-醇盐溶胶(Mg-methoxide sel)中浸渍约 10 分钟，随后从溶胶液清除。接着，粉末在 120 ℃ 的炉中干燥约 5 小时，从而产生涂覆有 Mg-醇盐的 LiCoO₂ 粉末。然后将粉末在干燥空气吹到粉末的状态下 600 ℃ 温度热处理约 10 小时，从而完成用于锂二次电池

的正极活性材料的制备。

使用如上所述制备的正极活性材料，按例子 1 所用方法制成硬币型电池的半电池。

(例子 10)

- 5 除将涂覆有 Mg-醇盐的 LiCoO_2 粉末在 700°C 温度下热处理外，采用例子 9 所用的相同方法，制得正极活性材料和半电池。

(例子 11)

除将涂覆有 Mg-醇盐的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末在 700°C 温度下热处理外，采用例子 5 所用的相同方法，制得正极活性材料和半电池。

- 10 (例子 12)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Tanaka Co. of Japan)、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (Kojyundo Chemical of Japan) 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 以当量比率 0.8/0.15/0.05 混合并分散在水中，之后混合物以 450rpm 约 60 分钟进行磨细研磨处理，均匀混合混合物。接着，在 120°C 干燥炉中将分散在水中的混合粉末干燥约 24 小时，所得干燥混合物均匀磨细，从而
15 得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。 LiOH (Junsei Co. of Japan) 加入到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 中，提供 1 当量重量锂，加入甲醇以加速 LiOH 和 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 之间的反应，之后混合物进行研钵研磨混合，直至几乎所有甲醇不再存在于混合物中(即直至混合物为无溶剂的)。

之后，将完全混合的混合物放入铝坩埚中并在干燥空气吹到混合物的
20 状态下 400°C 热处理，然后 750°C 下再次热处理 12 小时。两次热处理过程中，温度升高速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ，在达到目标温度(400°C 和 750°C)并保持该状态预定时间之后，混合物自然冷却，得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 粉末。

然后将如上所述制得的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 粉末在 Mg-醇盐溶胶中浸渍约 10 分钟，随后从溶胶液取出。接着，粉末在 120°C 的炉中干燥约 5 小
25 时，从而产生涂覆有 Mg-醇盐的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 粉末。然后将粉末在干燥空气吹到粉末的状态下 700°C 温度热处理约 10 小时，从而完成用于锂二次电池的正极活性材料的制备。

使用如上所述制备的正极活性材料，按例子 1 所用方法制成硬币型电池的半电池。

- 30 (例子 13)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Tanaka Co. of Japan)、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (Kojyundo Chemical of Japan)

和 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 以当量比率 0.9/0.0985/0.002 混合并分散在水中, 之后混合物以 450rpm 约 60 分钟进行磨细研磨处理, 均匀混合混合物。接着, 在 120 °C 的干燥炉中将分散在水中的混合粉末干燥约 24 小时, 所得干燥混合物均匀磨细, 从而得到 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.098}\text{Sr}_{0.002}(\text{OH})_2$ 。LiOH (Junsei Co. of Japan) 加入到
5 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.098}\text{Sr}_{0.002}(\text{OH})_2$ 中, 提供 1 当量重量锂, 加入甲醇以加速 LiOH 和 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.098}\text{Sr}_{0.002}(\text{OH})_2$ 之间的反应, 之后混合物进行研钵研磨混合, 直至几乎所有甲醇不再存在于混合物中(即直至混合物为无溶剂的)。

之后, 将完全混合的混合物放入铝坩锅中并在干燥空气吹到混合物的状态下 400 °C 热处理, 然后 750 °C 下再次热处理 12 小时。两次热处理过程
10 中, 温度升高速率为 3 °C/min, 在达到目标温度(400 °C 和 750 °C)并保持该状态预定时间之后, 混合物自然冷却, 得到 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.098}\text{Sr}_{0.002}(\text{OH})_2$ 。

然后将如上所述制得的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.098}\text{Sr}_{0.002}(\text{OH})_2$ 粉末在 Mg-醇盐溶胶中浸渍约 10 分钟, 随后从溶胶液取出。接着, 粉末在 120 °C 的炉中干燥约 5 小时, 从而产生涂覆有 Mg-醇盐的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.098}\text{Sr}_{0.002}(\text{OH})_2$ 粉末。然后将粉末在
15 干燥空气送入粉末的状态下 700 °C 温度热处理约 10 小时, 从而完成用于锂二次电池的正极活性材料的制备。

使用如上所述制备的正极活性材料, 按例子 1 所用方法制成硬币型电池的半电池。

(例子 14)

20 LiCoO_2 粉末(Nippon Chemical of Japan 所生产的 NC-5)在 Mg-醇盐溶胶中浸渍约 10 分钟, 随后从溶胶液取出。接着, 粉末在 120 °C 的炉中干燥约 5 小时, 从而产生涂覆有 Mg-醇盐的 LiCoO_2 粉末。然后将涂覆有 Mg-醇盐的 LiCoO_2 粉末在干燥空气吹到粉末的状态下 600 °C 温度热处理约 10 小时, 从而制备用于锂离子电池的正极活性材料。

25 (例子 15)

LiCoO_2 粉末(Nippon Chemical of Japan 所产生的 NC-5)在 Al-异丙醇盐溶胶(Al-isopropoxide sol)中浸渍约 10 分钟, 随后从溶胶液取出。接着, 粉末在 120 °C 的炉中干燥约 5 小时, 从而产生涂覆有 Al-异丙醇盐的 LiCoO_2 粉末。然后将涂覆有 Al-异丙醇盐的 LiCoO_2 粉末在干燥空气吹到粉末的状态下 600 °C 温度热处理约 10 小时, 从而制备用于锂离子电池的正极活性材料。
30

(例子 16)

LiCoO₂粉末(Nippon Chemical of Japan所生产的NC-10)在Mg-醇盐溶胶中浸渍约10分钟,随后从溶胶液取出。接着,粉末在120℃的炉中干燥约5小时,从而产生涂覆有Mg-醇盐的LiCoO₂粉末。然后将涂覆有Mg-醇盐的LiCoO₂粉末在干燥空气吹到粉末的状态下600℃温度热处理约10小时,从而制备用于锂离子电池的正极活性材料。

混合如上所述制得的活性材料、导电材料(碳,产品名: Super P)、粘合剂(聚偏氟乙烯,产品名: KF-1300)和溶剂(N-甲基吡咯烷酮),得到正极活性材料复合膏。然后膏制成带状,制成正极。

10 使用该正极、MCF(中碳纤维, meso carbon fiber)材料的负极、包括3:3:1体积比的碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯混合物中的1M LiPF₆的有机电解质和由聚丙烯制成的Ashai隔板,制成容量1650mAh的18650圆柱形电池。然后通过设定1C容量为1650mAh并处于2.75-4.2V范围内,测量该电池的电池寿命性能。

15 (例子 17)

LiCoO₂粉末(Nippon Chemical of Japan所产生的NC-5)在Al-异丙醇盐溶胶中浸渍约10分钟,随后从溶胶液取出。接着,粉末在120℃的炉中干燥约5小时,从而产生涂覆有Al-异丙醇盐的LiCoO₂粉末。然后将涂覆有Al-异丙醇盐的LiCoO₂粉末在干燥空气吹到粉末的状态下600℃温度热处理约10小时,从而制备用于锂离子电池的正极活性材料。

使用该活性材料,采用例子16的相同方法制得正极和电池。

(例子 18)

Ni(OH)₂ (Tanaka Co. of Japan)和Co(OH)₂ (Kojyundo Chemical of Japan)以当量比率0.8:0.2混合并分散在水中,之后混合物以450rpm约60分钟进行磨细研磨处理,均匀混合混合物。接着,在120℃的干燥炉中将分散在水中的混合粉末干燥约24小时,所得干燥粉末均匀磨细,从而得到Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂。LiOH(Junsei Co. of Japan)加入到Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂中,提供1当量重量锂,加入甲醇以加速LiOH和Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂之间的反应,之后混合物进行研钵研磨混合,直至几乎所有甲醇不再存在于混合物中(即直至得到无溶剂的混合物)。

之后,将完全混合的混合物放入铝坩埚中并在干燥空气吹到混合物的

状态下 400 °C 热处理, 然后 750 °C 下再次热处理 12 小时。两次热处理过程中, 温度升高速率为 3 °C/min, 在达到目标温度(400 °C 和 750 °C)并保持该状态预定时间之后, 混合物自然冷却, 得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末。

然后将如上所述制得的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末在 Mg-醇盐溶胶中浸渍约 10 分钟, 随后从溶胶液取出。接着, 粉末在 120 °C 的炉中干燥约 5 小时, 从而产生涂覆有 Mg-醇盐的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末。然后将粉末在干燥空气吹到粉末的状态下 500 °C 温度热处理约 10 小时, 从而完成用于锂二次电池的正极活性材料的制备。

混合如上所述制得的活性材料、导电材料(碳, 产品名: Super P)、粘合剂(聚偏氟乙类, 产品名: KF-1300)和溶剂(N-甲基吡咯烷酮), 得到正极活性材料复合膏。然后膏造成带状, 制成正极。

使用该正极、MCF(中碳纤维)材料的负极、包括 3:3:1 体积比的碳酸亚乙酯(ethylene carbonate)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate)和碳酸二乙酯(diethyl carbonate)混合物中的 1M LiPF_6 的有机电解质和由聚丙烯制成的 Ashai 隔板, 制成容量 1650mAh 的 18650 圆柱形电池。然后通过设定 1C 容量为 1650 mAh 并处于 2.75-4.2V 范围内, 测量该电池的电池寿命性能。

(比较例 1)

除省略用 Mg-醇盐溶胶涂覆半晶态 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末以及然后热处理涂覆过的粉末的步骤以外, 采用例子 1 所用的相同方法, 制成正极活性材料和硬币型电池的半电池。

(比较例 2)

除省略用 Mg-醇盐溶胶涂覆半晶态 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末以及然后热处理涂覆过的粉末的步骤以外, 采用例子 2 所用的相同方法, 制成正极活性材料和硬币型电池的半电池。

(比较例 3)

除省略用 Mg-醇盐溶胶涂覆半晶态 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末以及然后热处理涂覆过的粉末的步骤以外, 采用例子 2 所用的相同方法, 制成正极活性材料和硬币型电池的半电池。

(比较例 4)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Tanaka Co. of Japan)、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (Kojyundo Chemical of Japan) 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以当量比率 0.8/0.15/0.05 混合并分散在水中, 之后混合物以

450rpm 约 60 分钟进行磨细研磨处理, 均匀混合混合物。接着, 在 120 ℃ 的干燥炉中将分散在水中的混合粉末干燥约 24 小时, 所得干燥粉末均匀磨细, 从而得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。LiOH (Junsei Co. of Japan) 加入到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 中, 提供 1 当量重量锂, 加入甲醇以加速 LiOH 和 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 之间的反应, 之后混合物进行研钵研磨混合(mortar grinder), 直至几乎所有甲醇不再存在于混合物中(即直至得到无溶剂的混合物)。接着, 将完全混合的混合物放入铝坩埚中并在干燥空气吹到混合物的状态下 400 ℃ 热处理, 然后 750 ℃ 下再次热处理 12 小时, 制得用于锂离子电池的正极活性材料。

- 10 使用如上所述制成的正极活性材料, 按例子 1 所用的方法制备硬币型电池的半电池。

(比较例 5)

- 除省略用 Mg-醇盐溶胶涂覆晶态 LiCoO_2 粉末以及然后热处理涂覆过的粉末的步骤以外, 采用例子 9 所用的相同方法, 制成正极活性材料和硬币型电池的半电池。

(比较例 6)

- 除省略用 Mg-醇盐溶胶涂覆晶态 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末以及然后热处理涂覆过的粉末的步骤以外, 采用例子 11 所用的相同方法, 制成正极活性材料和硬币型电池的半电池。

- 20 (比较例 7)

除省略用 Mg-醇盐溶胶涂覆晶态 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末以及然后热处理涂覆过的粉末的步骤以外, 采用例子 12 所用的相同方法, 制成正极活性材料和硬币型电池的半电池。

(比较例 8)

- 25 除省略用 Mg-醇盐溶胶涂覆晶态 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.098}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末以及然后热处理涂覆过的粉末的步骤以外, 采用例子 13 所用的相同方法, 制成正极活性材料和硬币型电池的半电池。

(比较例 9)

- 30 使用 LiCoO_2 粉末(Nippon Chemical 的 NC-5)作为锂离子电池的正极活性材料。

(比较例 10)

除省略用 Mg-醇盐溶胶处理 LiCoO_2 粉末(Nippon Chemical 的 NC-10)并用该粉末作正极活性材料的步骤以外, 采用例子 16 所用的相同方法。

(比较例 11)

如《松下技报, Matsushita Technical Journal》Vol. 44 August 1998, pp.

5 407-412 所公开的电池用于比较例 10.

(比较例 12)

除省略用 Mg-醇盐溶胶涂覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末以及热处理粉末的步骤以外, 采用例子 17 所用的相同方法, 制成正极活性材料和 18650 型电池。

图 1A 和 1B 表示按本发明例子 1 制备的活性材料的分别放大 200 倍和
10 20,000 倍的 SEM 图; 而图 2A 和 2B 表示按本发明比较例 1 制备的活性材料的
的分别放大 200 倍和 20,000 倍的 SEM 图。从图 1a 和 2a 可看出, 按例子 1
制成的活性材料由尺寸小于 $100\ \mu\text{m}$ 的块(clump)组成, 而按比较例 1 制成
的活性材料由尺寸大于 $100\ \mu\text{m}$ 的块组成。而且, 如图 1B 所示, 按例子 1
制成的活性材料由 $0.1\text{--}0.2\ \mu\text{m}$ 尺寸特别细小颗粒组成, $0.1\text{--}0.2\ \mu\text{m}$ 尺寸
15 特别细小颗粒可聚集在一起形成 $1\ \mu\text{m}$ 尺寸的小颗粒。另一方面, 如图 2B
所示, 按比较例 1 制成的活性材料由尺寸 $1\ \mu\text{m}$ 的颗粒组成, 并聚集在一起
形成尺寸较大的块。

图 3 表示按本发明例子 2 和比较例 2 的活性材料的 XRD 图样的图表。
如图所示, 通过在丙酮溶剂中混合 LiOH 和 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 然后 $500\ ^\circ\text{C}$ 温度
20 下热处理制得的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的 XRD 图样(图中 a)变宽且具有不十分高的
峰, 表现出半晶态。而且, 如涂覆有 Mg-醇盐的活性材料如例子 2 那样进
行第二热处理工艺, 该活性材料的 XRD 图样的峰(图中 b)截然不同且尖锐,
表现出完全晶态。该 XRD 图样基本等同于比较例 2 的未加入 Mg 的晶态活
性材料的 XRD 图样(图中 c)。由此, 由于例子 2 的活性材料能保持未加入
25 Mg 的活性材料的结构, 这表明 Mg-氧化物未进入活性材料的晶体结构, 而
只涂在晶体结构的表面上。图 2 中, “*” 表示 Si 标准峰。

图 4 表示按例子 1(图中 a)、例子 3(图中 b)和比较例 1(图中 c)所制硬币
型电池的充放电性能图。通过在 $2.8\text{V}\text{--}4.3\text{V}$ 之间、1 次循环 0.1C 、3 次循
环 0.2C 、10 次循环 0.5C 和 85 次循环 1C 的充放电电池, 测量每一电池的
30 容量和电池寿命。如图 4 所示, 1C 充电和 1C 放电的高比率下, 使用例子 1
活性材料的电池的容量在 85 次循环之后从 72.8mAh/g 降至 66.8mAh/g (约 8

5 %); 使用例子 3 活性材料的电池的容量在 85 次循环之后从 122mAh/g 降至 77.5mAh/g(约 36 %); 使用比较例 1 活性材料的电池的容量在 85 次循环之后从 111.9mAh/g 降至 42.6mAh/g(约 60 %)。因此, 与使用以前的活性材料的电池相比, 可知使用本发明活性材料的电池稳定, 具有有限数量的容量减少并在高比率的充放电下显现出优良的电池寿命性能。

图 5A 和图 5B 分别表示按例子 5 和比较例 3 的活性材料的 SEM 图。如图所示, 由于例子 5 的活性材料上涂有金属氧化物, 例子 5 活性材料的表面与比较例 3 活性材料的表面不同。

图 6 的线 A、B 和 C 分别表示例子 5、比较例 3 和比较例 4 的活性材料粉末的 XRD 图样。图 6 中, “*” 表示 Si 标准峰。在图 6 中, 对于晶格参数, 在 A 情况下 a 为 2.876 和 c 为 14.151, 在 B 情况下 a 为 2.883 和 c 为 14.150, 在 C 情况下 a 为 2.872 和 c 为 14.204。如图所示, 例子 5 活性材料的 XRD 图样与比较例 4 活性材料的 XRD 图样明显不同, Mg 掺入到比较例 4 的活性材料的结构中, 而例子 5 活性材料的 XRD 图样基本等同于 Mg 未掺入到活性材料结构的比较例 3 活性材料的 XRD 图样。这表明例子 5 活性材料保持了 Mg 未掺入到活性材料结构的原来活性材料的结构, 而只改变表面组成, 改善了电化学性能。

图 7 表示充放电速率在 2.8V-4.3V 范围变化时按例子 5 和比较例 3 所制电池的 electrochemical performance 图。在图中, 线(a)对应例子 5 而线(b)对应比较例 3。如图所示, 尽管例子 5 的电池容量从 140mAh/g 降至 90mAh/g, 而比较例 3 从 140mAh/g 降至 60mAh/g。这表明在高充/放电速率下, 使用例子 5 活性材料的电池与使用比较例 3 相比, 电池容量的降低数量很小。

现参考图 8, 表示从按例子 9(图中 b)和比较例 5(图中 a)所制电池中取出的极板的 DSC 分析结果, 电池在拆卸之前一次充电到 4.1V。进行 DSC 分析以测定充电的正极活性材料的热稳定性。例如 LiCoO_2 在充电状态下变得具有 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2(0.5 < x < 1)$ 的结构。由于具有此结构的活性材料不稳定, 如电池内的温度升高, 同金属(即钴)结合的氧与金属分离。游离氧与电池内的电解质反应, 电池可能会爆炸。因此, 对于电池稳定性而言氧分离温度和热产生数量是重要因素。

30 如图 8 所示, 比较例 5 的氧分离温度约为 213 °C, 而例子 9 的氧分离温度约为 218 °C。因此, 例子 9 的氧分离温度比比较例 5 的氧分离温度高

约 5℃, 而例子 9 的热产生速率约为比较例 5 的一半。因此, 对于用金属醇盐处理 LiCoO_2 粉末表面并热处理粉末, 金属氧化物形成在 LiCoO_2 表面, LiCoO_2 晶体结构稳定。即由于 LiCoO_2 表面上的晶体结构稳定, 可认为钴与氧结合也稳定。而且, 对于 LiCoO_2 表面上形成钴和镁的复合金属氧化物, 抑制了正极活性材料和电解质之间的任何反应, 从而降低了电解质的氧化。

图 9 表示按例子 9 和比较例 5 电池在以 2.75V-4.1V 之间的电压水平充放电期间的电池性能图。图中, (a) 对应例子 9 的电池, 而 (b) 对应比较例 5 的电池。在比较例 5 的情况下, 在循环 100 次的充放电 1C 期间, 电池容量从 108mAh/g 降至 38mAh/g (降低 65%), 而例子 9 的电池容量从 114mAh/g 降至 70mAh/g (降低 39%)。因此, 相对比较例 5, 在高速率的充放电下例子 9 的容量降低相当小而循环寿命相当长。

图 10 表示按例子 9 和比较例 5 电池在以 2.75V-4.2V 之间的电压水平充放电期间的电池性能图。图中, (a) 对应例子 9 的电池, 而 (b) 对应改型例 5 的电池。在比较例 5 的情况下, 在循环 100 次的充放电 1C 期间, 电池容量从 120mAh/g 降至 15mAh/g (降低 88%), 而例子 9 的电池容量从 129mAh/g 降至 96mAh/g (降低 26%)。因此, 相对比较例 5, 在高速率的充放电下例子 9 的容量降低相当小而循环寿命相当长。

图 11 表示按例子 9 和比较例 5 电池在以 2.75V-4.3V 之间的电压水平充放电期间的电池性能图。图中, (a) 对应例子 9 的电池, 而 (b) 对应改型例 5 的电池。因此, 相对比较例 5, 在高速率的充放电下例子 9 的容量降低相当小而循环寿命相当长。

参考图 12, (a) 说明按比较例 5 所制的 LiCoO_2 正极活性材料的 XRD 分析结果, (b) 说明例子 10 的电池 1 次循环充电到 4.2V 之后电池极板的 XRD 分析结果, 而 (c) 说明比较例 5 的电池一次充电到 4.2V 之后电池极板的 XRD 分析结果。如图中 (a) 和 (c) 所示, 可知作为充电的结果, LiCoO_2 的结构从六角晶系变成单斜晶系 (参考文献, J. Electro. Chem. Soc. Vol. 143, No. 3, 1006, p 1115-)。另一方面, 例子 10 的 LiCoO_2 粉末甚至在充电之后保持其六角晶系结构, 表明镁氧化物涂覆的结果得到稳定的表面。

参考图 13, 图中 (b) 说明例子 10 的电池一次充电到 4.2V 之后电池极板的差热 (DSC) 分析结果, 而图中 (a) 说明比较例 5 的电池一次充电到 4.2V 之

后电池极板的 DSC 分析结果。如图所示, 对于比较例 5, 由氧分离引起的热产生反应温度为 211 °C, 而例子 10 则为 227 °C。因此, 例子 10 的氧分离温度比较例 5 高约 16 °C。

图 14 中, 图中(b)说明例子 10 的电池一次充电到 4.1V 之后电池极板的 DSC 分析结果, 而图中(a)说明比较例 5 的电池一次充电到 4.1V 之后电池极板的 DSC 分析结果。如图所示, 对于比较例 5, 由氧分离引起的热产生反应温度为 213 °C, 而例子 10 则为 227 °C。因此, 例子 10 的氧分离温度比较例 5 高约 15 °C, 而例子 10 的热产生数量约为比较例 5 的一半。

参考图 15, 图中(b)说明例子 11 的电池一次充电到 4.1V 之后电池极板的 DSC 分析结果, 而图中(a)说明比较例 6 的电池一次充电到 4.1V 之后电池极板的 DSC 分析结果。如图所示, 对于比较例 6, 223 °C 下发生约 20mW 的热产生数量, 而例子 11 在 232 °C 下发生约 6mW 的热产生数量。因此, 例子 11 的氧分离温度比较例 6 高约 9 °C, 而例子 11 的热产生数量约为比较例 6 的三分之一。

参考图 16, 图中(b)说明例子 12 的电池一次充电到 4.3V 之后电池极板的 DSC 分析结果, 而图中(a)说明比较例 7 的电池一次充电到 4.3V 之后电池极板的 DSC 分析结果。如图所示, 对于比较例 7, 213 °C 下发生约 15mW 的热产生数量, 而例子 12 在 225 °C 下发生约 10mW 的热产生数量。因此, 例子 12 的氧分离温度比较例 6 高约 12 °C。

参考图 17, 对于比较例 8, 217 °C 下发生约 10mW 的热产生数量, 而例子 13 在 227 °C 下发生约 2mW 的热产生数量。因此, 例子 13 的氧分离温度比较例 8 高约 10 °C, 而例子 13 的热产生数量约为比较例 8 的三分之一。

图 18 表示按例子 14 的活性材料的 TEM(隧道电子显微镜)图。未涂覆有金属醇盐溶胶的 LiCoO_2 活性材料是具有粒径约 5 μm 的晶体材料, 材料表面光滑。然而, 在例子 14 的涂覆有 Mg-醇盐溶胶然后热处理过的活性材料中, 约 5-15nm 的细颗粒围绕 LiCoO_2 的周边, 颗粒已被钴和镁的复合物、如镁氧化物等的金属氧化物所激活。

图 19 表示例子 15 的活性材料的 TEM 图。在例子 15 中, 活性材料涂覆有 Al-异丙醇盐并热处理。图中所示, 在该活性材料中, 被钴和铝的复合金属氧化物或如铝氧化物的金属氧化物所激活的双层结构形成在 LiCoO_2 颗

粒的表面。因此，在其表面涂覆有金属醇盐溶胶然后热处理的本发明的活性材料与未以该法处理过的材料相比，组成完全不同。

图 20 表示按例子 16 和比较例 10 所制电池的循环寿命图表。例子 16 和比较例 10 电池以 0.2C 速率形成，然后充放电到 1C。在图 20 中，(a)对应例子 16 而(b)对应比较例 10。比较电池 250 次循环的电池寿命性能，与其起始容量相比比较例 10 的容量下降约 30%，与其起始容量相比例子 16 的容量下降约 20%。因此可知例子 16 的循环寿命优于比较例 10。

图 21 表示按例子 17 所制电池的充放电性能的图表。以 0.5C 速率充电之后，电池放电速率从 0.2C 变为 0.5C、1C 和 2C，以测量电池性能。图 22 表示按比较例 11 所制电池的充放电性能的图表。比较例子 17 和比较例 11 的充/放电性能，达到 1C 时性能类似，但达到 2C 时，例子 17 的容量下降数量明显小于比较例 11。

图 23 表示按例子 18(图中 a)和比较例 12(图中 b)所制电池的循环寿命性能的图表。如图 23 所示，在达到约 100 次循环期间例子 18 的循环寿命性能优于比较例 12，而在此之后性能基本类似。

尽管本发明在上面已详细描述，应理解，本领域技术人员清楚这里所公开的基本发明构思，依此所作的许多变动和/或改型都在本发明的精神和范围内，本发明的范围应由权利要求确定。

说明书附图



图 1A

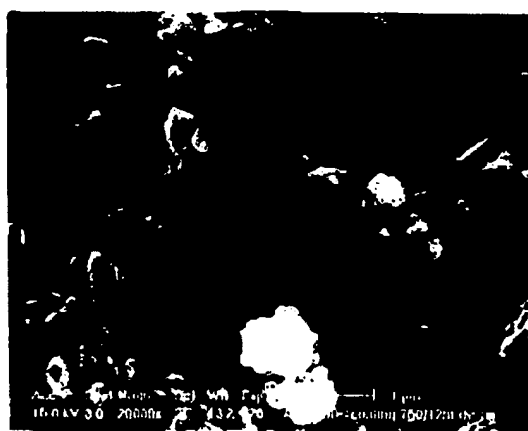


图 1B



图 2A



图 2B

94021b

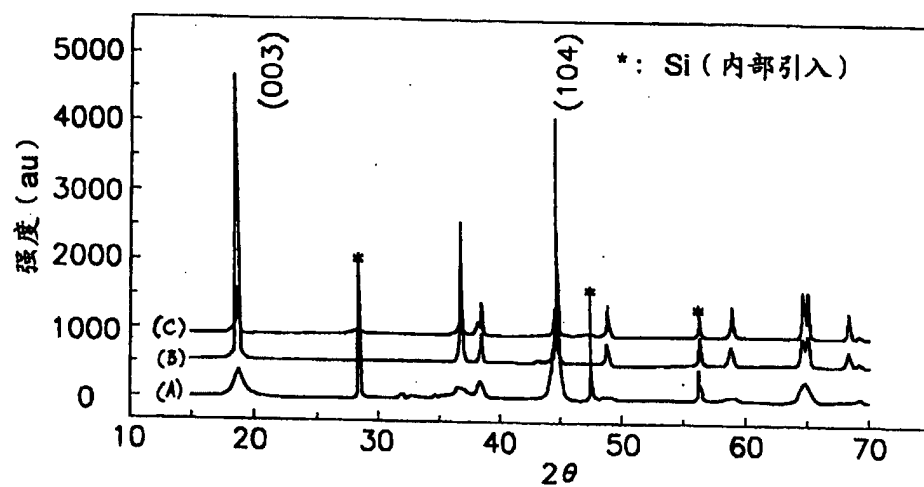


图 3

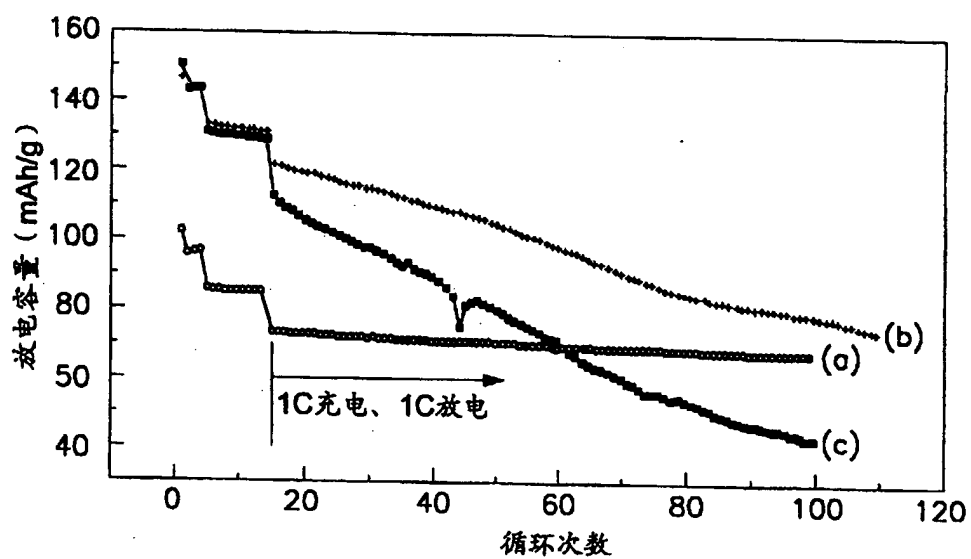


图 4

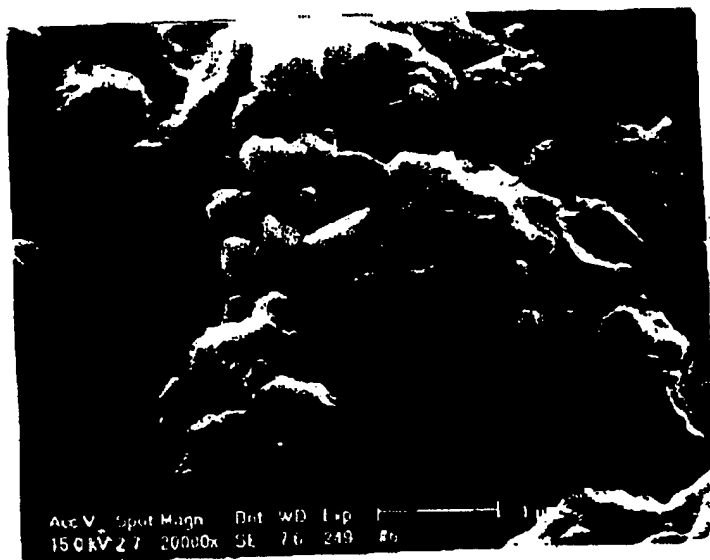


图 5A

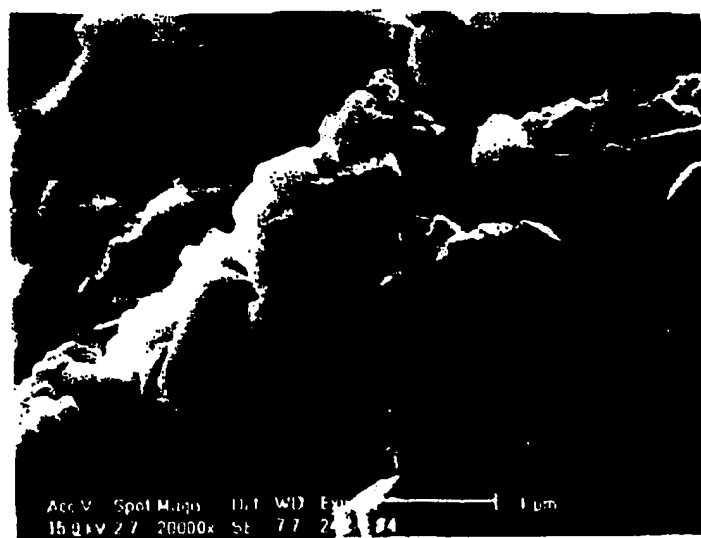


图 5B

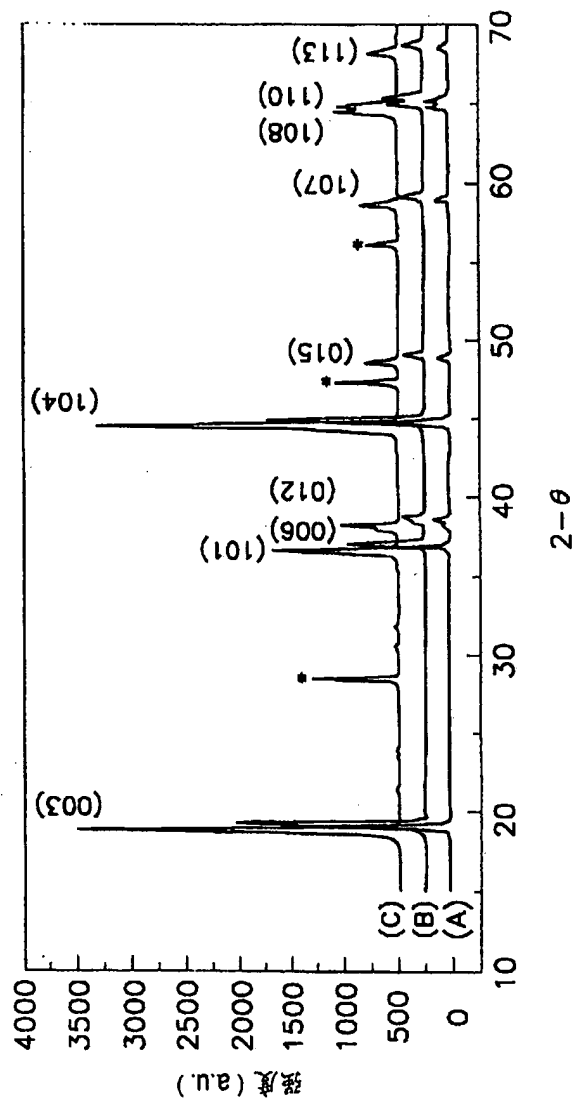


图 6

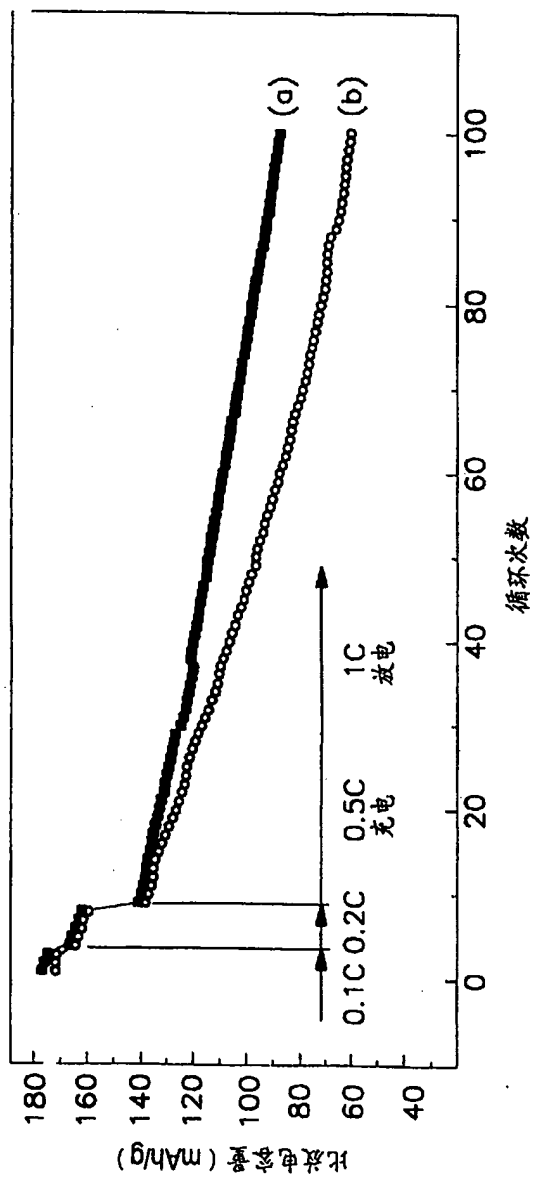


图 7

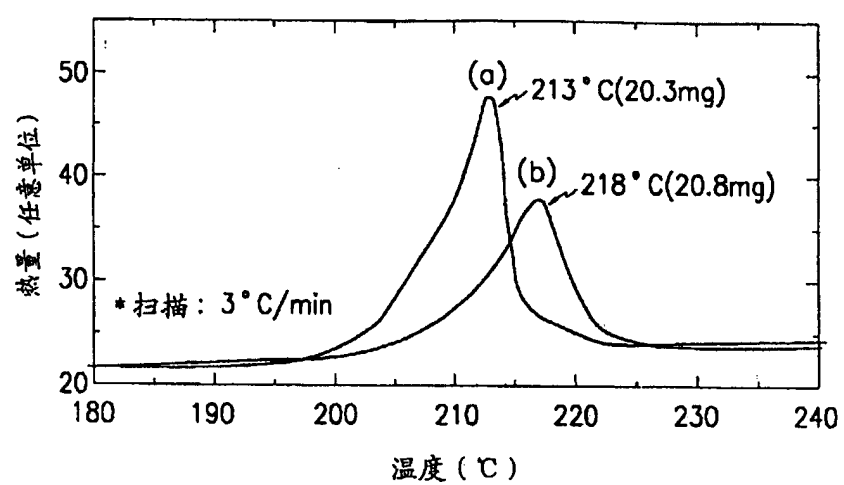


图 8

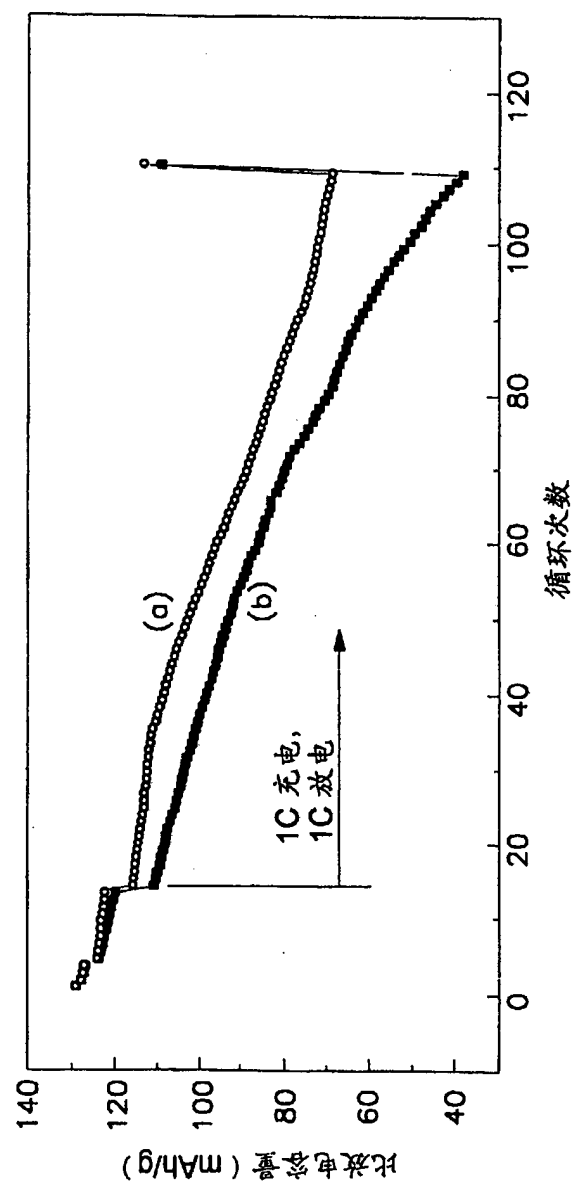


图 9

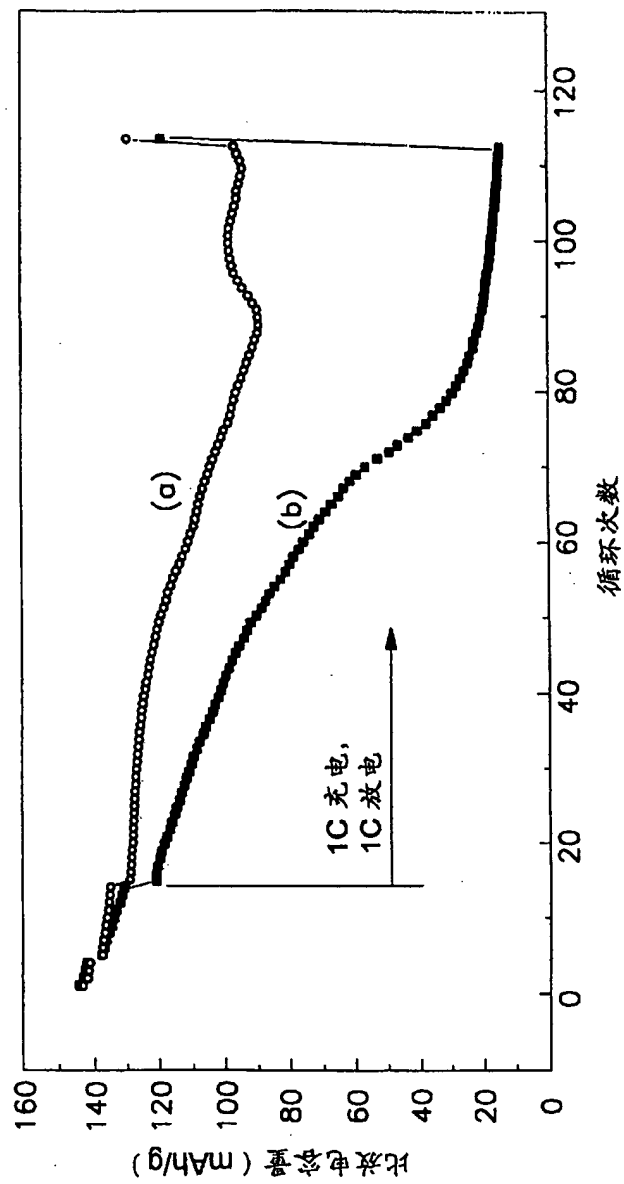


图 10

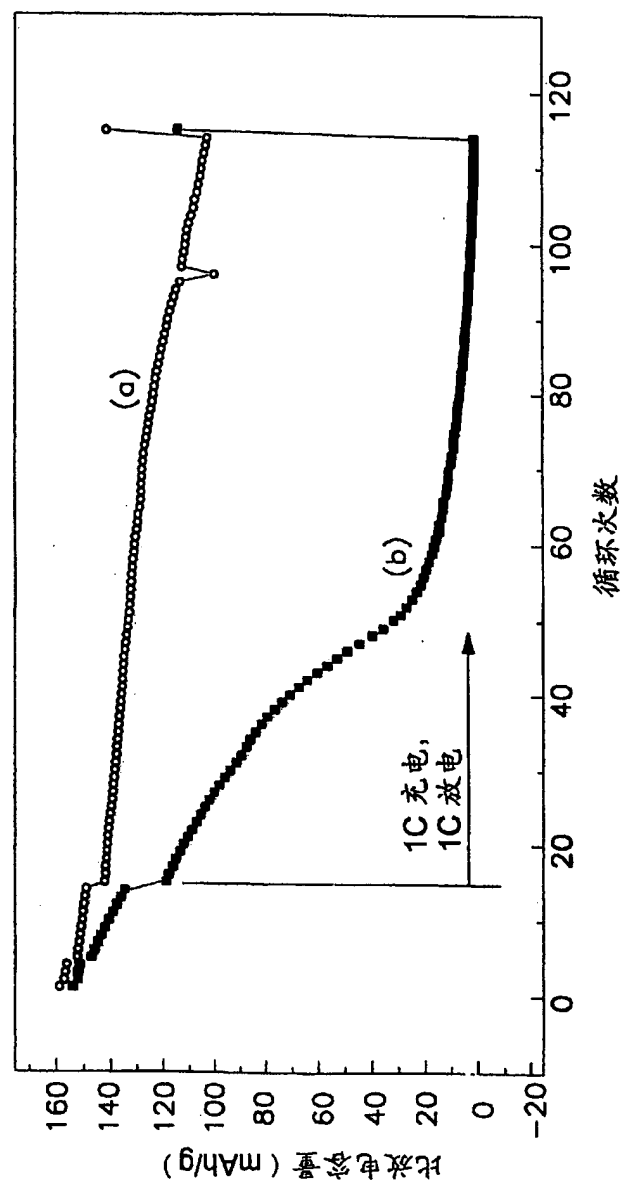


图 11

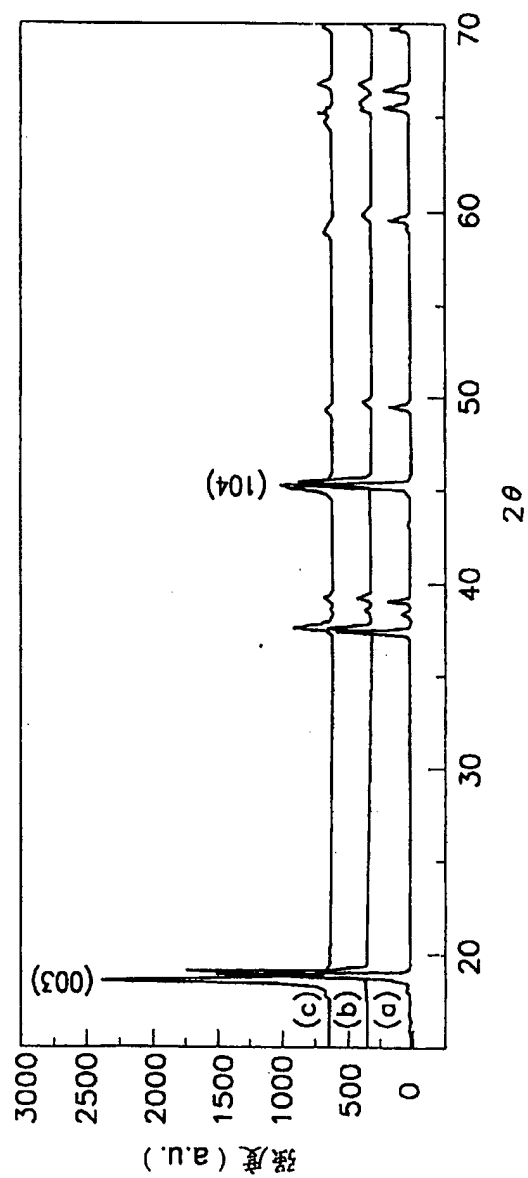


图 12

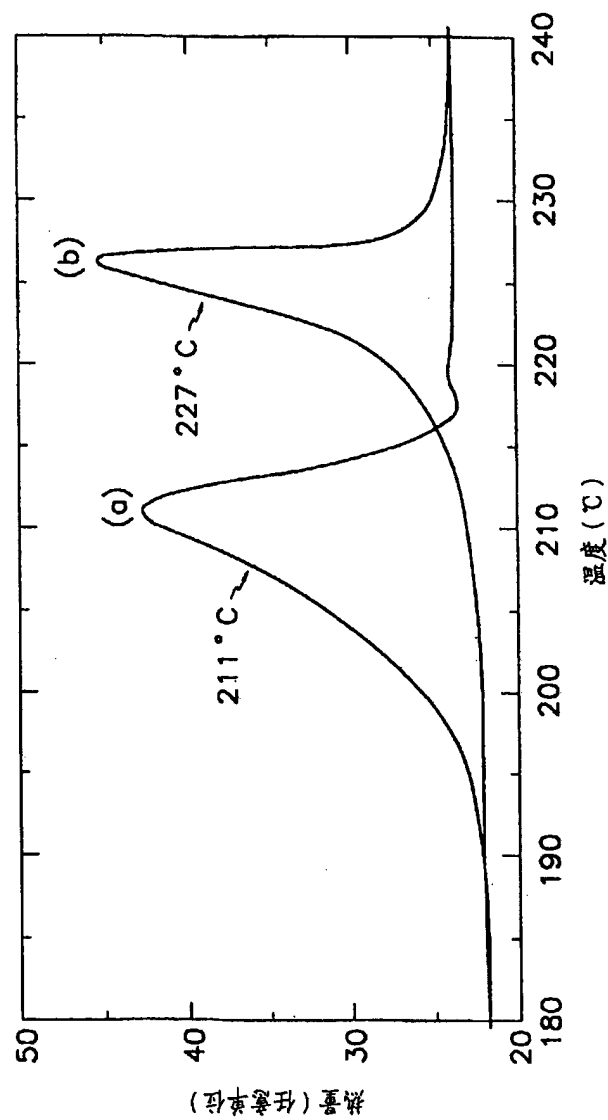


图 13

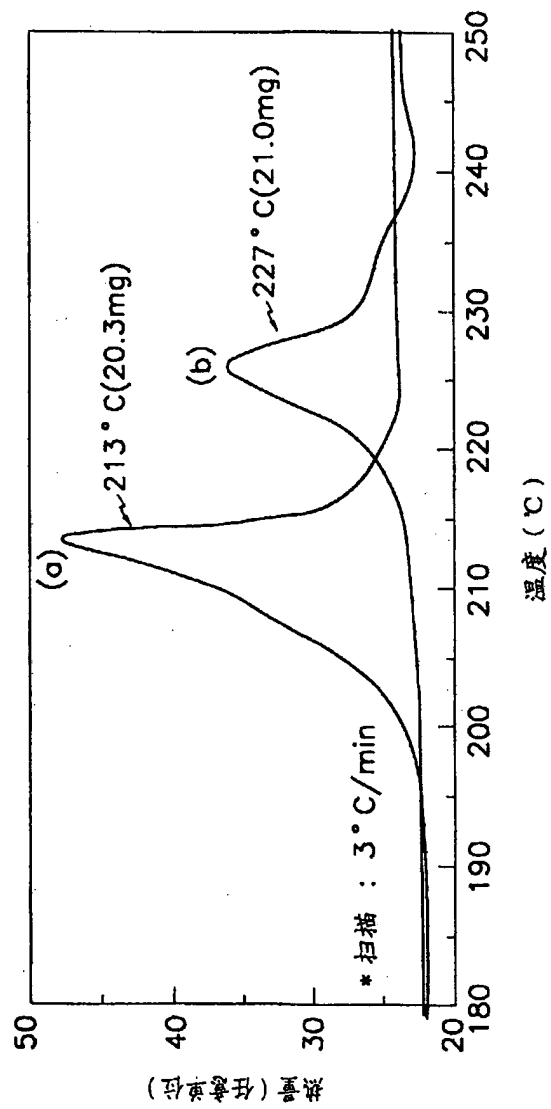


图 14

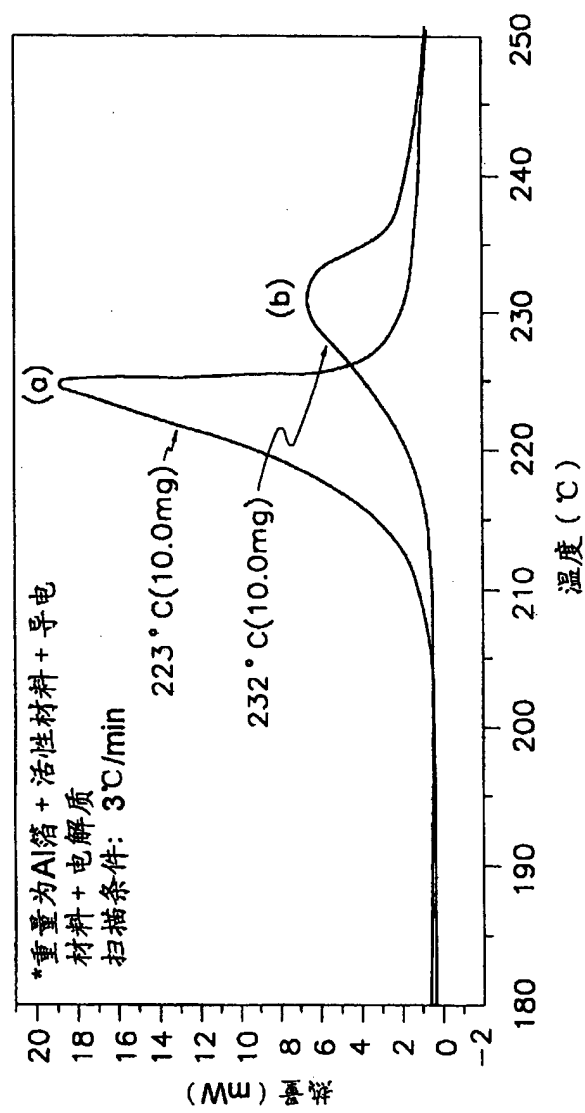


图 15

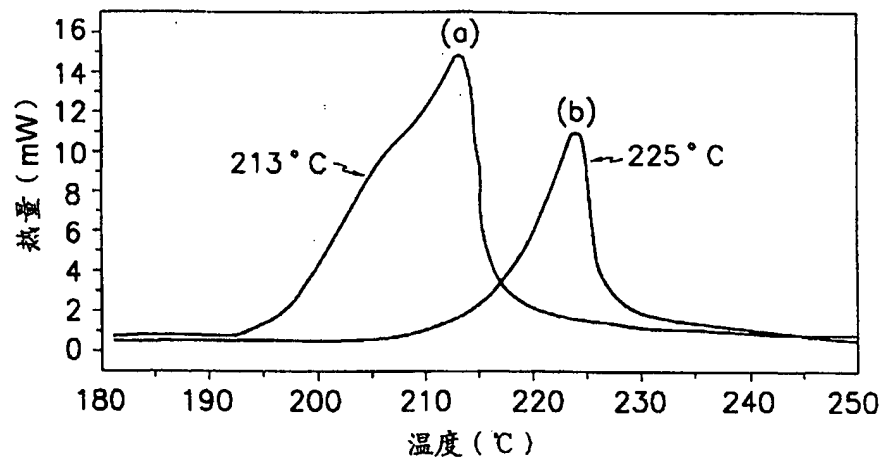


图 16

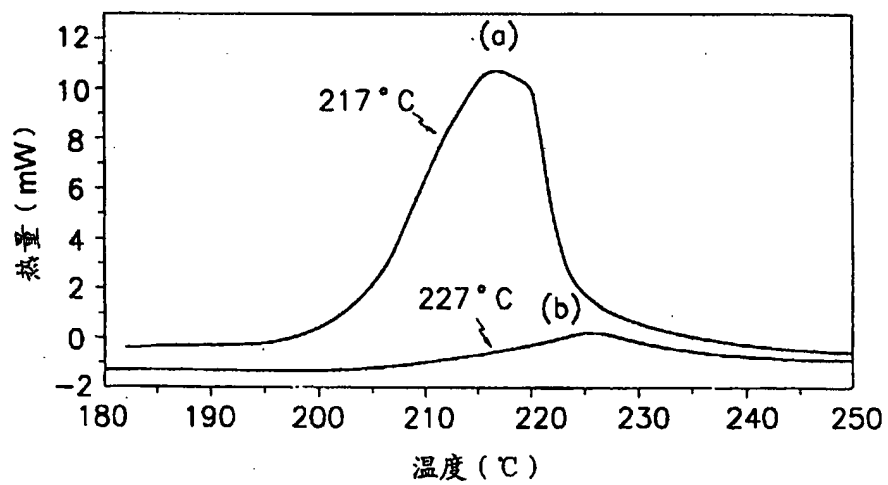


图 17

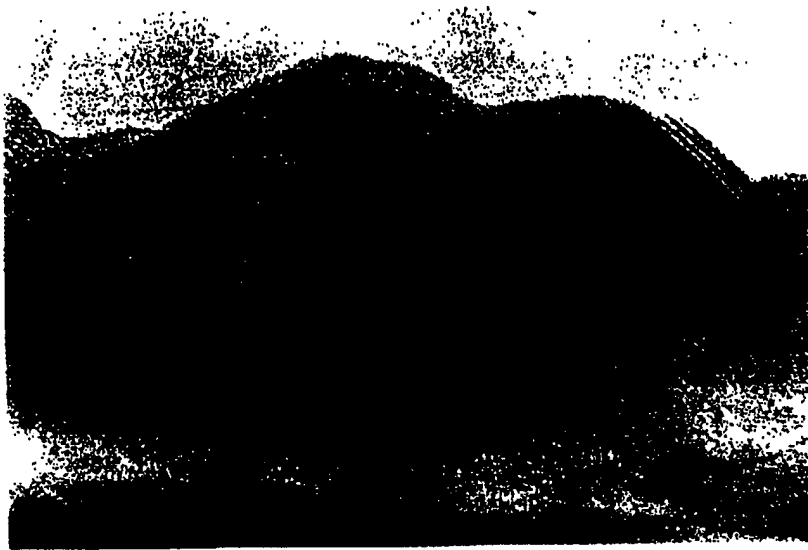


图 18



图 19

99-02-15

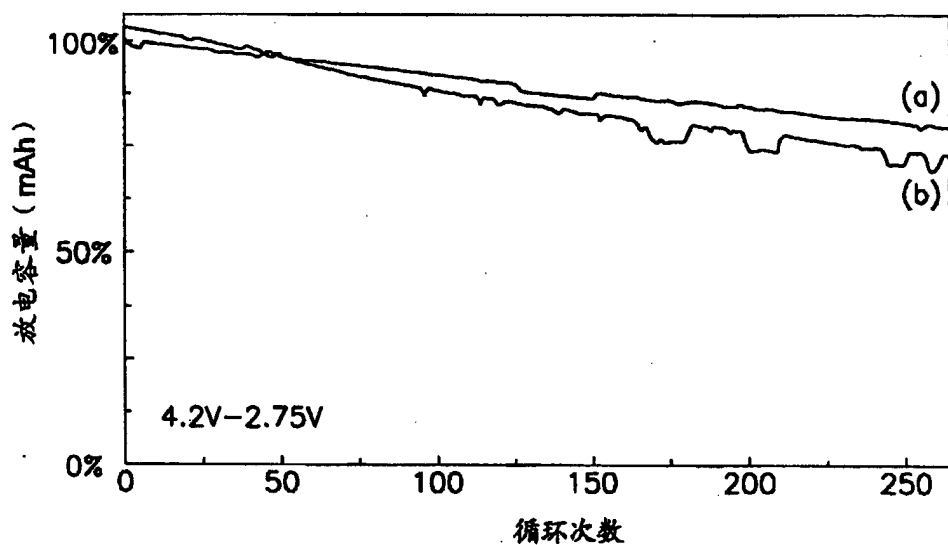


图 20

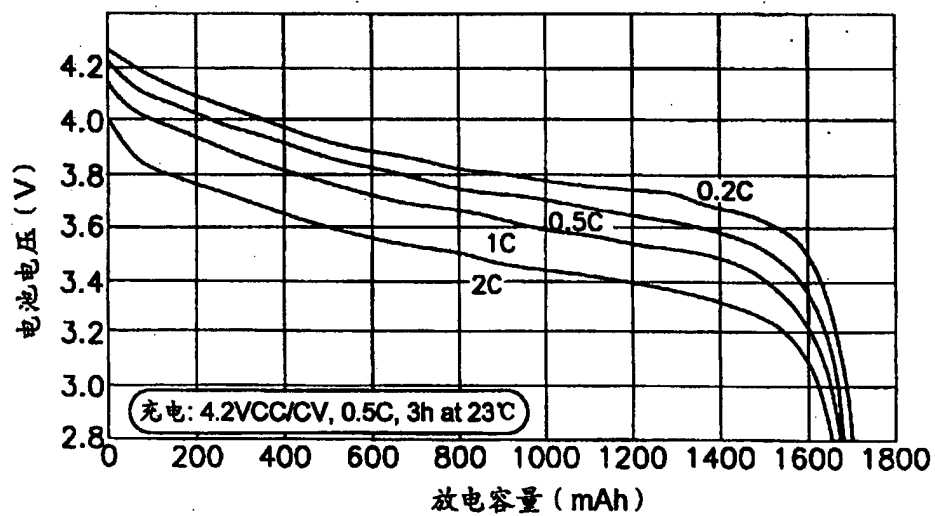


图 21

99.02.15

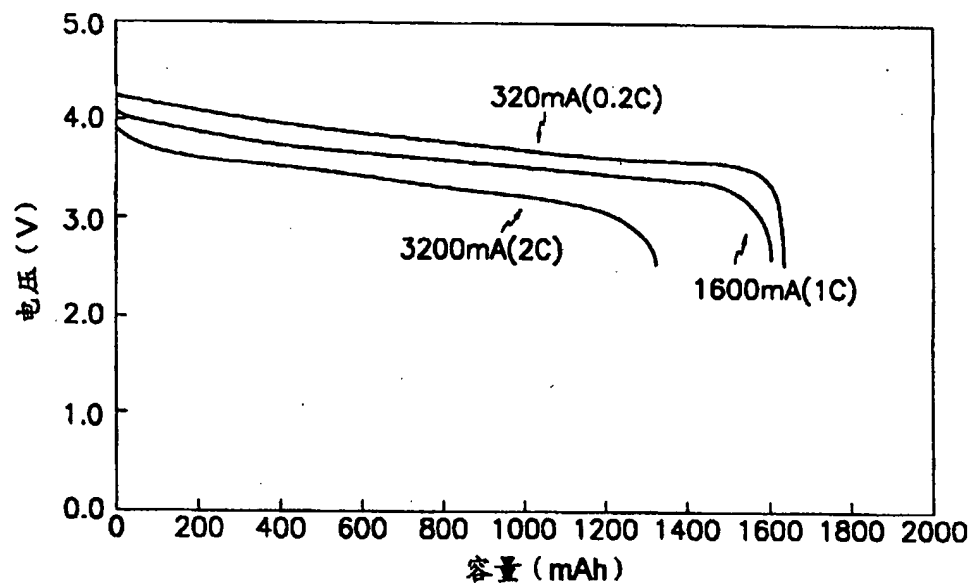


图 22

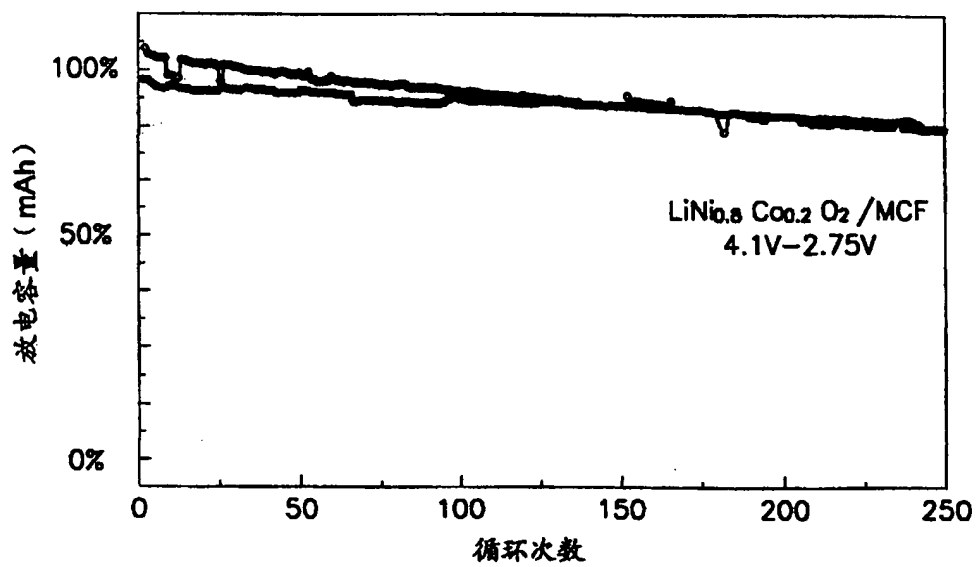


图 23

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.